

特 許 願

昭和 50 年 8 月 26 日

特許庁長官殿

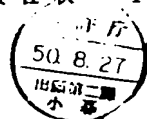
1. 発明の名称 **排気ガス浄化用酸化触媒**
2. 発明者  
住 所 **愛知県豊田市平山町3丁目1番地の1**  
氏 名 **大塚 康弘 (ほか2名)**
3. 特許出願人 (〒471)  
住 所 **愛知県豊田市トヨタ町1番地**  
名 称 **(320) トヨタ自動車工業株式会社**  
代表者 **豊田 章一郎**

4. 代 理 人 (〒101)  
住 所 **東京都千代田区神田駿河台1の6、主婦の友ビル**  
(電話 (291) 9721-3)
- 氏 名 **(6271) 専 優 美**  
(ほか 1 名)

5. 添付書類の目録

- |           |     |           |     |
|-----------|-----|-----------|-----|
| (1) 明 細 書 | 1 通 | (4) 委 任 状 | 1 通 |
| (2) 図 面   | 1 通 | ( )       |     |
| (3) 願書副本  | 1 通 |           |     |

50 103286



明 細 書

1. 発明の名称

**排気ガス浄化用酸化触媒**

2. 特許請求の範囲

白金又はパラジウムを単独で、あるいはこの両者を混合したもの、又はこれらを主成分として他の白金族元素を含むものを触媒成分とし、更に担持金属としてマグネシウム、バリウム、マンガン、亜鉛、鉄、ニッケル、ランタン、セリウム、コバルト、ストロンチウムを1種あるいは2種以上添加したことを特徴とする三酸化イオウ生成を抑制する排気ガス浄化用酸化触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、付添図面あるいは説明書等からの排出ガス中に含まれる有害な一酸化炭素(CO)、未燃炭化水素(未燃HC)等に対して高い酸化活性を保持する酸化触媒であつて、かつ燃料中のイオウが燃焼することにより発生し排出ガス中に含有される亜硫酸ガス(SO<sub>2</sub>)の触媒上での酸化による三酸化イオウ(SO<sub>3</sub>)の

(1)

① 日本国特許庁  
**公開特許公報**

- ①特開昭 50-26390  
④公開日 昭52.(1977) 2.26  
②特願昭 50-103286  
②出願日 昭50.(1975) 2.26  
審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

6703 4A  
7305 4A  
6941 32

⑤日本分類

139A33  
137A11  
51 D51

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>

B01J 23/74  
B01J 23/58  
B01J 23/64//  
B01D 53/34  
F01N 3/15

生成を抑制した排気ガス浄化用酸化触媒に関するものである。

近時、技術の進歩、産業の発達に伴い工場等から排出される汚水や排ガス、更に内燃機関、例えば車両のエンジンから排出される排気ガスの動植物に対する影響が大きくクローズアップされ、社会問題化されている。特に車の排気ガスは大気汚染の主要な原因の一つとなつて来ており、一方排気ガスの成分、例えば未燃炭化水素(CO)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)、亜硫酸ガス(SO<sub>2</sub>)、三酸化イオウ(SO<sub>3</sub>)などが生態系に与える影響についても研究がすすみ、その有害性について次第に裏証されて来ている。例えばSO<sub>2</sub>はSO<sub>3</sub>よりも有害であり、極めて低濃度で、人体の粘膜に対する刺激及び慢食性が大きい。この為、排出される有害成分を無害化する努力が日々行なわれている。これらの対策の一として、酸化触媒を用いる浄化システムがある。この酸化触媒を用いて未燃炭化水素、COを浄化するシステムでは、未燃炭化水素、及びCOはその入成分が

(2)

$H_2O$ と $CO_2$ に転換されははその目的が達せられるか、原料中に含まれるイオン分は能の取分とともに脱炭され、内燃機等から排出される $SO_2$ については酸化触媒上で起る $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SO_3$ の反応により $SO_3$ が生じ一部分は $SO_3$ のまま、あるいは排出ガス中の水と反応して硫酸として排出される可能性がある。 $SO_3$ の生成量は、上記反応が発熱反応であるため低温(300〜600℃)はと、また触媒温度が低いほど多くなる。

この $SO_3$ の生成を抑制する方法として、従来は触媒上へ導入する2次空気を加熱したり、あるいは上記の反応式の平衡から考慮した温度条件下で触媒を作用させるなどの方法が考えられてはいた。

しかしながら、これらの方法を実際の自動車に採用する場合は、その使用条件に種々の制限を受け、更に燃費あるいは運転性などを総合的に評価すると前記方法は必ずしも有利な方法ではない。

(3)

フニア、チタニア、トリア、マグネシア及びゼオライト等従来触媒に使用されるものがある。このような無機酸化物は1種又は2種以上を単独で又は混合して使用される。また担体としては高表面積を有すると共に高圧に耐える耐久性をも保持することが好ましい。担体は、球状、円筒状、ハニカム状又は錠剤状などの形状に成型し、所望のシステムに適用させ得る。

本発明触媒は、前記の如く、これらの各種担体にまず白金、パラジウム等の活性金属を担持されるが、これら金属の担持法は常法に従い、可溶性塩類の溶液に担体を含浸させたのち、化学的な還元処理、あるいは熱分解などを行うことによつて行い白金あるいはパラジウム系酸化触媒を得る。次にこの酸化触媒に、同様にマグネシウム、バリウム、マンガン、亜鉛、鉄、ニッケル、ランタン、セリウム、コバルト、ストロンチウムの各種無機金属の可溶性塩類、例えば硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、有機酸塩などの溶液中に前記酸化触媒を置き、その溶液とし空気

(5)

本発明者らは、 $SO_3$ 生成の低下を目的として種々研究改良を重ねた結果、白金、パラジウム等の活性金属を無機金属により故意に部分被覆させ、 $SO_3$ の酸化に關与する活性点をコントロールすることによつて $SO_3$ の生成が抑制でき、しかも未燃焼H.C.あるいはC.O.の浄化活性を損わない触媒を開発し得ることを見い出して本発明を完成した。

すなわち、本発明触媒は、例えば活性アルミナ球状担体に白金又はパラジウムを単独で、あるいはこの両者を混合したもの又はこれらを主成分として他の白金系金属を含むものを触媒成分として担持させてなる酸化触媒に、マグネシウム、バリウム、マンガン、亜鉛、鉄、ニッケル、ランタン、セリウム、コバルトまたはストロンチウムから選ばれる1種又は2種類以上の無機金属を前記酸化触媒に担持させて得られる。

本発明において使用される担体は、特に限定されないが耐火性無機物が望ましく、例えばアルミナ、シリカ、ケイソウ土、ジルコニア、ハ

(4)

中で焼成することにより金属塩を分解し該触媒上に担持させると、本発明触媒が得られる。

含浸する金属塩溶液の濃度は、金属目体としての濃度で0.001〜5g/l、好ましくは0.01〜1g/lである。また含浸時間は任意に選択できるが3〜60分間が好ましい。焼成温度は各々の分解温度以上であればよく、焼成時間は30〜180分間で選択するとよい。無機金属の担持は上述の如く、白金、パラジウム等の活性金属を担持させた後に行つてもよいが、担持させる前でもよい。また活性金属塩と無機金属塩を混合した含浸液により同時に担持しても良い。 $SO_3$ 生成に対する活性評価の条件として $SO_2$ が0.1容積%, 酸素が $SO_2$ を酸化するのに必要な理論量、そして残部が酸素であるようなガス混合物を、ガス空間速度20000 $hr^{-1}$ 、反応圧力約1気圧で反応管に導入し、触媒床温度400℃、触媒量10cc、触媒粒度5〜6メッシュで反応を行なう。さらに排出される $SO_3$ の分析は沃素標準溶液による酸化還元反応に依

(6)

り  $\text{SO}_2$  酸化活性の評価を行なつた。また炭化水素（プロパン）浄化率の評価は、 $\text{CO}$  1.2 重量%、プロパン ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) 500 ppm、残りが空気であるガス混合物をカス空間速度  $18000 \text{ hr}^{-1}$ 、反応圧力約 1 気圧で反応管に導入し触媒床温度  $400^\circ\text{C}$ 、触媒量 5 cc、触媒粒径 5 メッシュで行なつた。

次に本発明触媒について実施例により具体的に説明する。

#### 実施例 1

5～6 メッシュの活性アルミナ球状担体に、白金 (Pt)、パラジウム (Pd) および白金-パラジウム（重量比  $\text{Pd}/\text{Pt} = \frac{4}{1}$ ）のそれぞれを触媒 1 当たり金属重量として 1 g を担持した酸化触媒を製造する。次に金属亜鉛として 0.5 g/1 g 担体になる濃水に硝酸亜鉛を溶解し官液液を作成した。この溶液に上記触媒を投入し、攪拌し 20 分間静置する。120°C の温度下で乾燥後、空気中で 700°C、2 時間焼成し金属塩を分解して担体金属（本実施例では亜鉛）を担持させ

(7)

マンガン (Mn)、亜鉛 (Zn)、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、ランタン (La)、セリウム (Ce) の硝酸塩を用い実施例 1 と全く同様にして各種金属を担持させる。これらの触媒によるプロパン浄化率及び  $\text{SO}_2$  排出率を第 1 図に示す。

第 1 図からもわかるように、本発明触媒による場合、各種金属無添加のものに比べイオウ酸化物の  $\text{C}_3\text{H}_8$  浄化率の低下もみられず  $\text{SO}_2$  の排出率も大きい。即ち本発明触媒は  $\text{SO}_2$  の生成を有効に低下せしめている。

#### 実施例 2

5～6 メッシュの活性アルミナ球状担体を硝酸パラジウム及び各種金属の硝酸塩の混合液に浸漬後、実施例 1 と全く同様の方法で酸化触媒を製造する。官液液の硝酸パラジウム濃度は金属として 1.0 g/1 g である。また各種金属は実施例 2 の場合と全く同様である。これらの触媒のプロパン浄化率と  $\text{SO}_2$  排出率を第 2 図に示す。第 2 図からもわかるようにその効果は実施例 2 の場合とほぼ同様である。

(8)

る。これらの触媒によるプロパン浄化率及び  $\text{SO}_2$  排出率を測定し、その結果を表 1 に示す。

表 1

触 媒	$\text{C}_3\text{H}_8$ 浄化率 (%)		イオウ酸化物の $\text{C}_3\text{H}_8$ 浄化率 (%)		$\text{SO}_2$ 排出率 (%)	
	金属添加	金属無添加	金属添加	金属無添加	金属添加	金属無添加
Pt 触媒	50.0	51.2	62.5	80.4	57.5	80.6
Pd 触媒	92.3	95.7	70.5	73.0	60.0	82.4
Pt-Pd 触媒	81.7	84.6	65.9	67.6	51.2	81.3

上掲の表からわかるように、本発明の触媒は各種金属無添加のものに比較してイオウ酸化物のプロパン ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) 浄化率の低下もなく、 $\text{SO}_2$  の排出率も大きい。即ち  $\text{SO}_2$  の生成が効果的に抑制されていることを示す。

#### 実施例 2

5～6 メッシュの活性アルミナ球状担体にパラジウムを触媒 1 当たり金属重量として 1 g を担持した酸化触媒を製造する。次に金属重量として、マグネシウム (Mg)、バリウム (Ba)、

(9)

#### 実施例 4

5～6 メッシュの活性アルミナ球状担体上に白金を触媒 1 当たり金属重量として 1 g 担持した酸化触媒を製造する。次に金属としてマグネシウム (Mg)、バリウム (Ba)、マンガン (Mn)、亜鉛 (Zn)、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、ランタン (La)、セリウム (Ce)、コバルト (Co)、およびストロンチウム (Sr) の硝酸塩を用い実施例 1 と全く同様にして担体金属を担持させる。これらの触媒のプロパン浄化率と  $\text{SO}_2$  排出率を第 3 図に示す。第 3 図からもわかるように、Pt 触媒に比べ  $\text{SO}_2$  の排出率が低い。また、各種金属の添加効果は顕著である。

#### 4. 図面の簡単な説明

図 1、2、3 はイオウ酸化物の触媒のプロパン浄化率と排出  $\text{SO}_2$  の百分率を比較したものである。

第 1 図は Pd 触媒に各種金属を添加した場合、第 2 図は Pt と各種金属を同時に担持した場合、第 3 図は Pt 触媒に各種金

(10)

減を強め理によつて担持したものについてのそれぞれの結果を示している。

発 出 願 人 トヨタ自動車工業株式会社

代理人 井 理 士

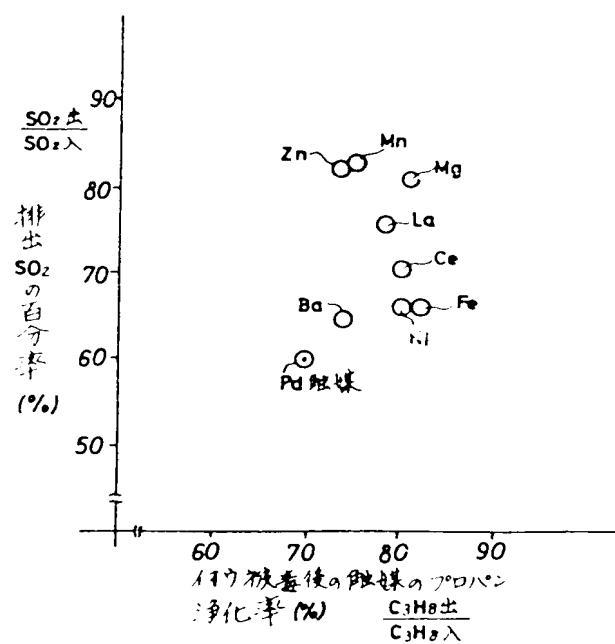
特

優

美

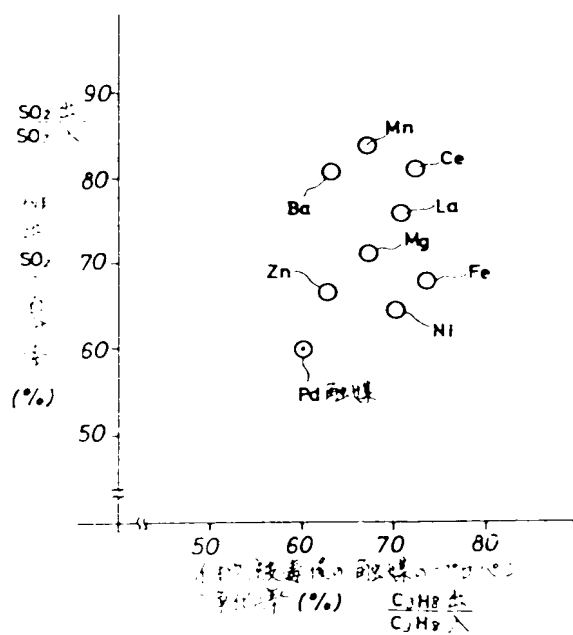
(外 1 名)

才 1 図

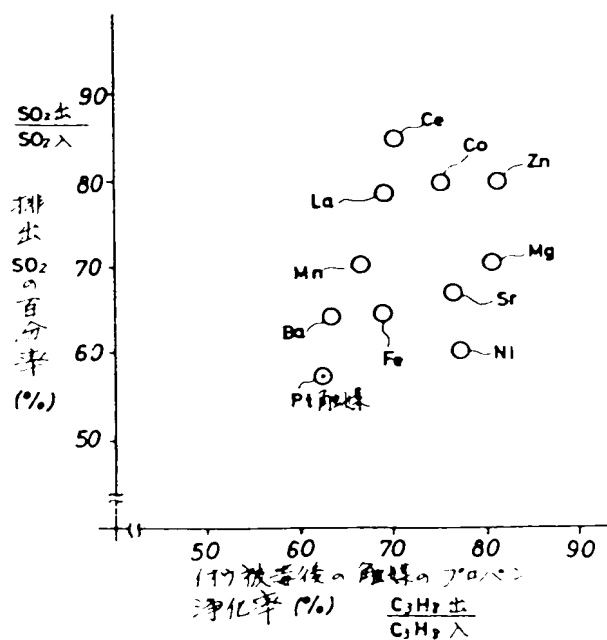


QU

才 2 図



才 3 図



4. 脚配以外の発明者および代理人

(1) 発明者

住所 トヨタレイアウトのデコメ ンテ  
愛知県豊田市今町2丁目48番地の14  
氏名 内田 清  
住所 トヨタレイアウトのデコメ ンテ  
愛知県豊田市朝日町4丁目6番地の45  
氏名 内田 清

(2) 代理人

住所 東京都千代田区神田駿河台1の6  
主幹の友ビル  
氏名 (6861) 豊 経 夫

特開 昭52-26390 (5)  
手 続 補 正 書

昭和50年11月28日

特許庁長官一審判長殿

1. 事件の表示 昭和50年特許願第103286号
2. 発明の名称 排気ガス浄化用酸化触媒

3. 補正する者

事件との関係

特許出願人

名 称 (320) トヨタ自動車工業株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区神田駿河台1の6、主幹の友ビル  
氏 名 (6271) 豊 優 美  
(ほか 1 名)

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日 自 発

6. 補 正 の 対 象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

明細書第7ページ6行の  
「5メッシュ」を「5〜6メッシュ」と補正する。

(2)